

Исследование хроматографического поведения рутина и галловой кислоты методом ОФ ВЭЖХ

А.Н. Санжиев, Р.Д. Марченко

Научный руководитель – аспирант С.В. Кривошеков

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, chrom@tpu.ru

Рутин и галловая кислота – органические вещества фенольной природы, проявляющие Р-витаминную активность. Оба соединения совместно с витамином С способствует укреплению стенок сосудов. Также витамин Р частично может компенсировать недостаток витамина С [1].

При разработке методик количественного анализа в хроматографии, как правило, первым исследуют хроматографическое поведение стандартов определяемых веществ, для выбора оптимальных условий разделения.

Работа проводилась на жидкостном хроматографе Ultimate 3000 (Thermo, США), оснащенном двумя насосами высокого давления, однолучевым УФ детектором. Все разделения проводились на хроматографических колонках: Luna 5u C18(2) 100A 250×4,6 (НФ1); Acclaim™ 120, 5 µm, 120Å 150×4,6 mm (НФ2). Выбор колонок обусловлен наличием литературных данных [2, 3], где исследования проводились на вышеперечисленных колонках в условиях 100 %-й водной среды или близкой к ней. В эксперименте использовались следующие реактивы: рутин (Sigma-Aldrich), галловая кислота (Sigma-Aldrich), ортофосфорная кислота (чда), ацетонитрил (Криохром, сорт 0), вода деионизированная.

Стандартные растворы концентрацией: $C_{\text{рутин}} = 0,045$ мг/мл, $C_{\text{галловая к-та}} = 1,04$ мг/мл, готовили путем взятия точной навески, которую переносили в колбу на 250 мл, добавляли 5 мл ацетонитрила и доводили до метки 0,1 % (по массе) H_3PO_4 (pH=3,5). Детектирование проводилось на длине волны 355 нм – рутин, 271 нм – галловая кислота. Скорость потока элюента – 1 мл/мин. В эксперименте использовалось два варианта подвижной фазы в изократическом режиме: 0,1 % H_3PO_4 (pH=3,5)(А) – 75 %, MeCN(В) – 25 % (ПФ1), А – 90 %, В – 10 % (ПФ2). И два варианта подвижной фазы с различным профилем градиента, таблица 1.

Результаты хроматографирования рутина и галловой кислоты на НФ различных производителей приведены в таблице 2.

По полученным данным можно сделать вывод о том, что лучшую разделяющую способность имеет колонка Acclaim™ 120, на которой разрешение между пиками в градиентном режиме больше: 3,94 – ПФ3, 11,51 – ПФ4.

Таблица 1. Градиентные режимы

Содержание А, %		98	98	50	20	50	98	98
Время, мин	ПФ3	0	4	10	20	22	23	27
	ПФ4	0	4	20	27	30	32	36

Таблица 2. Результаты хроматографирования рутина и галловой кислоты в различных условиях

		Рутин			Галловая кислота			Rs
		t _R	N	As	t _R	N	As	
ПФ1	НФ1	4,42	1859	0,84	3,467	3184	0,76	1,86
	НФ2	2,43	5402	1,1	3,26	5295	0,99	1,59
ПФ2	НФ1	5,2	3629	1,14	4,63	5393	1,22	1,12
	НФ2	2,993	4915	2,00	3,067	8278	1,02	0,124
ПФ3	НФ1	11,067	21136	1,97	9,6	88394	1,55	3,56
	НФ2	9,947	8972	0,75	7,867	58075	0,84	3,94
ПФ4	НФ1	15,307	29017	0,77	10,38	32671	1,17	8,22
	НФ2	14,040	76260	0,97	7,9	18421	0,87	11,51

Важным условием для оптимального разделения является подбор подвижной фазы. В данной работе мы варьировали содержание ацетонитрила в ПФ и изменяли профиль градиента. Изменение содержания органического модификатора в представленном диапазоне незначительно влияет на разделение – с изменением ПФ разрешения меняются на 0,74 (Luna 5u C18(2)) и 1,46 (Acclaim™ 120). В то время как изменение параметров градиента сильнее влияет на разделение. При использовании более пологого градиента времена удерживания увеличиваются, и, как следствие, увеличивается и разрешение между пиками на 4,66 (Luna 5u C18(2)) и 7,57 (Acclaim™ 120). Из чего можно сделать вывод о том, что градиентный режим элюирования больше подходит для разделения сложных смесей, содержащих рутин и галловую кислоту, а изократический режим не подходит для разделения, так как низкими оказались такие показатели как разрешение между пиками – 0,124 (Luna 5u C18(2)); 1,12 (Acclaim™ 120) и числа теоретических тарелок – 1859 (рутин); 3184 (галловая кислота).

Список литературы

1. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия.– Москва: Просвещение, 1987.– С.691.
2. Бендыршев А.А., Пашкова Е.Б., Пирогов А.В., Шпигун О.А. // ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 2, химия, 2010.– Т.50.– №4.– С.315–324.
3. Лебедев А.С. Дисс. ... канд. хим. наук.– Ярославль: Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, 2014.– 180 с.

Зависимость результатов расчета физико-химических свойств 3,3',5,5'-тетрафенил-4,4'-дибром-ms-аза-2,2'-дипирролилметена от метода оптимизации геометрической структуры молекулы

А.Н. Синельников

Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор В.Я. Артюхов

Томский государственный университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, sinelnikov@sibmail.com

Люминофоры на основе координационных комплексов BF_2 -дипирролилметенов (BODIPY), обладая интенсивной флуоресценцией в видимой области и хорошей фотостабильностью, зарекомендовали себя в качестве активных сред для перестраиваемых лазеров, а также компонентов оптических материалов: флуоресцентные маркеры, зонды. Для целенаправленного синтеза соединений с заданными спектрально-люминесцентными свойствами необходимы знания их фотофизических свойств. На фоне многочисленных работ, посвященных синтезу и экспериментальному исследованию фотофизики BODIPY, практически отсутствуют теоретические работы по исследованию свойств данных соединений квантово-химическими методами.

В данной работе представлены результаты теоретического исследования спектрально-люминесцентных и фотофизических свойств молекулы 3,3',5,5'-тетрафенил-4,4'-дибром-ms-аза-2,2'-дипирролилметена ($\text{Br}_2\text{Ph}_4\text{-aza-BODIPY}$). Квантово-химические расчеты проводились с использованием пакета программ на основе полуэмпирического метода частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ЧПДП) со специальной спектроскопической параметризацией. Пакет программ позволяет рассчитать следующие характеристики электронно-возбужденных состояний многоатомных молекул: энергии и природу молекулярных орбиталей, энергию синглетных и триплетных электронно-возбужденных состояний, силу осциллятора и поляризацию элект-